



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 196 50 563 A 1

(5) Int. Cl. 6:
C 08 L 69/00
C 08 L 77/00
C 08 L 67/00
C 08 L 23/00
C 08 L 33/10
C 08 K 5/49
C 08 K 5/16
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18
D 01 F 6/66
C 08 L 51/04
C 09 K 21/14

// (C08K 5/49,5:16) C08L 25/14,33/10, 33/20,35/00

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Gottschalk, Axel, Dr., 67435 Neustadt, DE; Weber, Martin, Dr., 67487 Maikammer, DE; Koch, Andreas, Dr., 67240 Bobenheim-Roxheim, DE; Aumüller, Alexander, Dr., 67435 Neustadt, DE

(54) Flammwidrige thermoplastische Formmassen

(55) Flammwidrige thermoplastische Formmassen, enthal-
tend
A) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, Po-
lyamids, Polyesters, Polyolefins oder Polymethacrylates
oder eines Gemisches der vorgenannten thermoplasti-
schen Polymerisate,
B) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymerisats,
aufgebaut aus
b₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem
kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasüber-
gangstemperatur von unter 0°C und
b₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Ppropfaulage aus
b₂₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der
allgemeinen Formel Φ

c₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylme-
thacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen
D) 1 bis 50 Gew.-% Flamschutzmittel, enthaltend Imino-
phosphorane, sowie
E) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen.



worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein
Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Ato-
men darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder Me-
thilmethacrylat oder deren Mischungen und
b₂₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methyl-
methacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mis-
chungen

C) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen
Copolymerisates aus
c₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der
allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder de-
ren Mischungen und

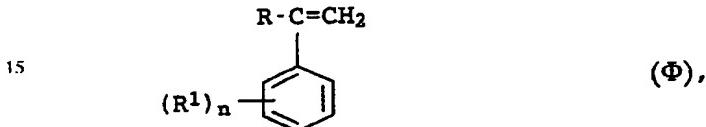
DE 196 50 563 A 1

DE 196 50 563 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige thermoplastische Formmassen, enthaltend

- 5 A) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, Polyamids, Polyesters, Polyolefins oder Polymethacryls oder eines Gemisches der vorgenannten thermoplastischen Polymerisate,
- B) 1 bis 97 Gcw.-% mindstens eines Pfropfpolymerats, aufgebaut aus
 - b₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kaustischelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C und
 - b₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaulage aus
 - b₂₁) 50 bis 95 Gcw.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ



- 20 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und b₂₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,
- C) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerates aus
 - c₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und
 - c₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,
 - D) 1 bis 50 Gew.-% Flamschutzmittel, enthaltend Iminophosphorane, sowie
 - E) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen.

30 Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Fasern oder Folien sowie die Formkörper, Fasern oder Folien selbst. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen sowie der Beschreibung zu entnehmen.

Thermoplastische Formmassen werden aufgrund ihrer vorteilhaften physikalischen und chemischen Eigenschaften in 35 mannigfalter Weise zu Formteilen mit einem breiten Anwendungsspektrum verarbeitet. Häufig können durch Mischen unterschiedlicher Polymerkomponenten Polymerblends erhalten werden, die leichter zu verarbeiten sind und optimierte Produkteigenschaften zeigen. Für zahlreiche Anwendungen von Formkörpern aus thermoplastischen Formmassen wird mittlerweile ebenfalls gefordert, daß sie im Brandfall ein ausgeprägtes flammwidriges Verhalten zeigen und nicht zu brennendem Abtropfen neigen.

40 Die Flammwidrigkeit kann beispielsweise nach der Methode UL 94 (z. B. beschrieben in J. Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", S. 346 ff., Hanser Verlag, München, 1990), die häufig auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt wird, geprüft werden.

Als Flamschutzmittel für polycarbonathaltige Formmassen werden in der JP-A 06016919 Mischungen aus Styrolcopolymeren, phosphorhaltigen Copolymeren und Teflon beschrieben. Halogenhaltige Polymere wie Polytetrafluorethylen wirken zwar dem Abtropfen entgegen, sollten aber aus Gründen der Umweltverträglichkeit vermieden werden.

45 Flamschutzmittel auf der Basis von Phosphor bzw. phosphororganischen Verbindungen sind hinlänglich bekannt als Bestandteil von Polymerformmassen, führen jedoch häufig zu einer Beeinträchtigung bei der Wärmeformbeständigkeit. Der Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, flammwidrige, ggf. halogenfreie, thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polycarbonaten, Polyamiden, Polyestern, Polyolefinen, Polymethacrylaten oder Gemischen der vorgenannten thermoplastischen Polymerisate bereit zu stellen, die durch den Zusatz einer wirksamen Menge an Flamschutzmittel nicht mehr zu brennendem Abtropfen neigen, wobei dieser Zusatz die ursprünglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Formmassen nicht in unvorteilhafter Weise beeinflusst.

50 Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Formmassen gefunden.
Weiterhin wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien sowie die hierbei erhältlichen Formkörper, Fasern und Folien gefunden.

55 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flammwidrigen thermoplastischen Formmassen die

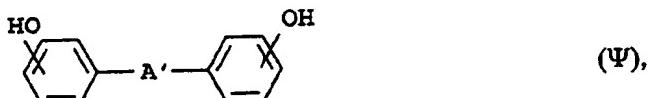
- Komponente A) in einer Menge von 3 bis 92,9 Gew.-%,
- Komponente B) in einer Menge von 2 bis 91,9 Gew.-%,
- 60 Komponente C) in einer Menge von 1 bis 90,9 Gew.-%,
- Komponente D) in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-% und
- Komponente E) in einer Menge von 0,1 bis 45 Gew.-%.

65 Die Summe der Gew.-% der einzelnen Komponenten beträgt 100.
Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97, bevorzugt von 3 bis 92,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens ein Polycarbonat, ein Polyamid, einen Polyester, ein Polyolefin oder ein Polymethacrylat oder ein Gemisch der genannten thermoplastischen Polymerisate. Bevorzugt werden als Komponente A) ein oder mehrere Polycarbonate eingesetzt.

DE 196 50 563 A 1

Geeignete Polycarbonate sind hinlänglich bekannt. Deren Herstellung und Eigenschaften sind z. B. beschrieben im Kunststoff-Handbuch 3/1 "Technische Thermoplaste, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester", Hrsg. L. Bottenbruch, Hanser-Verlag, München, 1992, S. 117–299.

Geeignete Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel Ψ



worin A' eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₃-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, sowie -Sodier -SO₂- bedeutet.

Bevorzugte Diphenole der Formel Ψ sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Weitere bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon oder Resorcin. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A) geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,20 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000 g/mol, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

Die Diphenole der allgemeinen Formel Ψ sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782.)

Geeignete Kettenabbrer sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langketige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-Di-t-butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden halogenfreie Polycarbonate eingesetzt.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrerern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfundung.

Geeignete Polyamide sind an sich bekannt. Bevorzugt werden ganz allgemein solche Polyamide eingesetzt, die einen aliphatisch teilkristallinen oder teilaromatischen sowie amorphen Aufbau besitzen. Gleichfalls sind Polyamid-Blends einsetzbar, wie sie z. B. unter dem Handelsnamen Ultramid® (BASF AG) erhältlich sind.

Geeignete Polyester sind ebenfalls an sich bekannt und in der Literatur beschrieben (Kunststoff-Handbuch 3/1 "Technische Thermoplaste, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester", Hrsg. L. Bottenbruch, Hanser-Verlag, München, 1992, S. 7–115). Sie leiten sich im allgemeinen von einer aromatischen Dicarbonsäure ab, wobei das aromatische Gerüst z. B. auch mit Halogen, wie Chlor oder Brom, oder mit geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen, bevorzugt C₁- bis C₄-, substituiert sein kann. Bevorzugte Dicarbonsäuren sind Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder Dicarbonsäuren, die in bestimmtem Umfang (bis zu 10 mol-%) durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können. Als besonders geeignete Polyesterkomponente sei z. B. Polybutylenterephthalat genannt. Die Viskositätszahl der Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 60 bis 200 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1 : 1 bei 25°C)).

Als Polyolefine sind ganz allgemein Polyethylen und Polypropylen sowie Copolymerisate auf der Basis von Ethylen oder Propylen, ggf. auch mit höheren α -Olefinen geeignet. Entsprechende Produkte sind unter den Bezeichnungen Lupolen® bzw. Novolen® (BASF AG) erhältlich.

Unter Polymethacrylate fallen insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie die Copolymeren auf der Basis von Methylmethacrylat mit bis zu 40 Gew.-% an weiterem copolymerisierbaren Monomer. Derartige Polymermaterialien werden unter den Marken Lucryl® (BASF AG) oder Plexiglas® (Röhm GmbH) vertrieben. Gegebenenfalls können bei Kompatibilisierungsproblemen mit den unter A) genannten Komponenten Haftvermittler eingesetzt werden.

Als Komponente B) enthalten die erfundungsgemäßen Formumassen von 1 bis 97, bevorzugt von 2 bis 91,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus

- b₁) 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C und
- b₂) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, einer Pfropfaulage aus
- b₂₁) 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfaulage, vinylaromatischer

DE 196 50 563 A 1

Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und b_{22}) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfaulage, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen.

5 Für die Ppropfgrundlage b_1 kommen Polymerate in Frage, deren Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C, vorzugsweise unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z. B. Naturkautschuk, Synthesekautschuk auf der Basis von konjugierten Dicnen, gewünschtenfalls mit anderen Copolymeren sowie Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylstern der Acrylsäure, die auch weitere Comonomere enthalten können.

10 Bevorzugt kommen als Ppropfgrundlage b_1 , Polybutadien (vgl. DE-A 14 20 775 und DE-A 14 95 089) und Copolymerate aus Polybutadien und Styrol (vgl. GB-A 649 166) in Betracht.
Weiterhin sind Ppropfgrundlagen b_1 bevorzugt, die aufgebaut sind aus

15 b_{11}) 70 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage, mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat,
 b_{12}) 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 16 bis 29 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage, eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylmethylcther und
20 b_{13}) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage, eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder trifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren b_{13} eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, 25 Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).
Auch diese Art von Ppropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

30 Von den Ppropfaulagen b_2 sind diejenigen bevorzugt, in denen b_{21} Styrol oder α -Methylstyrol bedeutet. Als bevorzugte Monomeren-Gemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril, α -Methylstyrol und Acrylnitril, Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die Ppropfaulagen sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten b_{21} und b_{22} .

Für den Fall, daß das Ppropfpolymerisat B) eine Ppropfgrundlage b_1 enthält, die aus Polybutadien aufgebaut ist, so spricht man von ABS-Kautschuken.

35 Die Ppropfcopolymerisation kann, wie z. B. aus der DE-A 49 358 bekannt, in Lösung, Suspension oder vorzugsweise in Emulsion erfolgen. Die Weichphase des Ppropfcopolymerisats weist, bei der bevorzugten Herstellung des ABS-Kautschuks und der Ppropfung in Emulsion, einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert der integralen Masseverteilung) von 50 bis 180 nm auf. Durch Vergrößerung der Teilchen, z. B. durch Agglomeration oder bei der Gewinnung der Emulsion im Wege des Saatlatex-Verfahrens, kann der d_{50} -Wert im Bereich von 200 bis 500 nm eingestellt werden. Bei solchen Ppropfcopolymerisationen erfolgt eine zummindest teilweise chemische Verknüpfung der polymerisierenden Monomeren mit dem bereits polymerisierten Kautschuk, wobei die Verknüpfung wahrscheinlich an den im Kautschuk enthaltenen Doppelbindungen erfolgt. Zummindest ein Teil der Monomeren ist also auf den Kautschuk gepropft, also durch kovalente Bindungen an den Kautschuk-Fadenmolkülen gebunden.

40 Die Ppropfung kann auch mehrstufig erfolgen, indem zuerst ein Teil der die Ppropfhülle bildenden Monomere aufgepropft wird und anschließend der Rest.

45 Ist die Ppropfgrundlage b_1 der Ppropfpolymerisate B aus den Komponenten b_{11} , gegebenenfalls b_{12} und b_{13} aufgebaut, so spricht man von ASA-Kautschuken. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 34 14 118 beschrieben.

50 Die Herstellung des Ppropfpolymerisats B) kann beispielsweise nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

Der Aufbau der Ppropfaulage des Ppropfpolymerisats kann ein- oder zweistufig erfolgen.

Im Falle des einstufigen Aufbaues der Ppropfaulage wird ein Gemisch der Monomeren b_{21} und b_{22} in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich von 99 : 5 bis 50 : 50, bevorzugt von 90 : 10 bis 65 : 35 in Gegenwart des Elastomeren b_1 , in an sich bekannter Weise (vgl. z. B. DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

55 Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Ppropfaulage b_2 macht die erste Stufe im allgemeinen von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf b_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur monoethylenisch ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe b_{21} verwendet.

Die zweite Stufe der Ppropfaulage macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf b_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den genannten monoethylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen b_{21} und monoethylenisch ungesättigten Monomeren b_{22} im Gewichtsverhältnis b_{21}/b_{22} von 1 im allgemeinen 90 : 10 bis 60 : 40, insbesondere 80 : 20 bis 70 : 30 angewendet.

60 Die Bedingungen der Ppropfcopolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d_{50} -Wert d. integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z. B. in der DE-OS 28 26 925 beschrieben.

65 Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.
Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Ppropfcopolymerate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z. B. durch Agglomeration, vergrö-

DE 196 50 563 A 1

ßert, so daß der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Ppropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis 70 : 30 bis 30 : 70 eingesetzt.

Der chemische Aufbau der beiden Ppropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Ppropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

Als Komponente C) enthalten die erfundungsgemäßen Formmassen von 1 bis 97, bevorzugt von 1 bis 90,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines Copolymerisats aus

c₁) 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf c₁ und c₂, vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und
c₂) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf c₁ und c₂, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen.

Die Copolymerisate C) sind in einer bevorzugten Ausführungsform halogenfrei, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate C) sind solche aus Styrol und Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α-Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat oder aus Styrol und α-Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat und aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymeren gleichzeitig eingesetzt werden.

Die Copolymerisate C) sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Sie weisen mittlere Molekulargewichte \overline{M}_w (Gewichtsmittelwert) bis zu 400 000 g/mol auf. Bevorzugte Copolymerisate C) haben mittlere Molekulargewichte \overline{M}_w im Bereich von 50 000 bis 380 000, insbesondere von 70 000 bis 370 000 g/mol.

Die erfundungsgemäßen Formmassen enthalten Flammeschutzmittel (Komponente D), die ausschließlich oder im wesentlichen aus Iminophosphorancn (λ^5 -Phosphazencn) bestehen. Diese Flammeschutzmittel liegen in den thermoplastischen Polymerformmassen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-% vor. Bevorzugt sind solche Flammeschutzmittel, die nicht ausschließlich aus Iminophosphorancn bestehen. Grundsätzlich geeignet sind Iminophosphorane die unter die allgemeinen Formeln

X-Z (I) und Y-(Z)_n (II)

fallen, worin

X Wasserstoff; ein geradkettiger oder verzweigter C₁- bis C₂₀-, bevorzugt C₃- bis C₁₂-Alkylrest, wie Propyl, Butyl, Pentyl in geradkettiger und verzweigter Form; Aryl, bevorzugt nicht substituierte oder aromatisch-aliphatisch substituierte C₆- bis C₂₀-Aryle, insbesondere Phenyl; Heteroaryl; eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäuregruppe; eine Cyanogruppe; Trialkylsilyl; eine P(O)R₂- oder P(S)R₂-Gruppe oder eine Amingruppe bedeckt,
Y einen n-wertigen organischen Rest, der C₁- bis C₁₀₀-, bevorzugt C₇- bis C₂₀-geradkettige oder verzweigte Alkyleneinheiten, Dendrimere, aliphatische Carbocyclen, wobei die Ringe aus 3 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen und ggf. alkylsubstituierte aromatische Zwischenglieder enthalten können, umfaßt, wobei die offenkettigen und cyclischen Alkylenheiten im Alkylteil einmal oder mehrmals, in beliebiger Kombination, mit Stickstoff-, C(O)-R-, Ether-, Thioether-, SO₂-Resten, aliphatischen, aromatischen Heterocyclen oder einer Cyan- oder Isocyanatgruppe substituiert sein können; Aryl; Heteroaryl, bevorzugt Heteroaromat mit 2,6-Disubstitution, die sich z. B. vom Pyridin, 4-Phenyl- und 4-Methyl-1,3,5-triazin abgrenzen; eine aromatische Mono- oder Polysulfonsäuregruppe; Amide der Phosphorig-, Phosphor- oder Thiophosphorsäure; Amide der Monoalkyl- und Monoarylphosphonsäure, der Monoalkyl- und Monoarylthiophosphonsäure sowie gemischt-substituierte Verbindungen darstellt;
Z einen Rest der Formel R¹R²R³P=N- darstellt, wobei R¹, R² und R³, unabhängig voneinander, C₁- bis C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₄- bis C₉-Alkyl, insbesondere Butyl und Cyclohexyl; C₆- bis C₂₀-Aryl, bevorzugt alkylsubstituiertes Aryl, insbesondere Phenyl, Phenyl mit einer Methylgruppe in 2-, 3- und 4-Position, Phenyl mit zwei Methylgruppen in 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5- und 3,4-Position, oder Heteroaryl darstellt und

n ganze Zahlen zwischen 2 und 1000, bevorzugt zwischen 2 und 10 bezeichnet.

Iminophosphorane der Formel (I) und (II) können jeweils einzeln oder in Kombination den Bestandteil D) der erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen bilden, wobei in letzterem Fall die Bestandteile Z von (I) und (II) nicht übereinstimmen müssen. Grundsätzlich können jeweils Gemische der unter die jeweilige Formel fallenden Verbindungen eingesetzt werden.

Unter Aryl fallen ganz allgemein C₆- bis C₂₀-Arylverbindungen, wie Phenyl und Naphthyl; Alkylarylverbindungen, wie C₁- bis C₆-alkylsubstituiertes Phenyl, wobei als Substituenten Methyl, Ethyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin in Frage kommen; mit aromatischen Resten substituiertes Aryl, z. B. Biphenyl; gemischt aromatisch-aliphatisch substituiertes Aryl, wie alkylsubstituiertes Biphenyl; mit stickstoffhaltigen Gruppen substituiertes Aryl, wobei als stickstoffhaltige Gruppen z. B. primäre und sekundäre Amine mit C₁- bis C₁₂-Alkyl- oder Phenylresten, die Nitro- und Hydroxylaminogruppe sowie Hydroxylaminether mit C₁- bis C₁₂-Alkyl- oder Phenylresten in Frage kommen; mit C(O)-R-Substituenten versehenes Aryl, worin R = Wasserstoff, C₁ bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, Hydroxyl, Q-C₁- bis -C₁₂-Alkyl, O-Aryl oder primäres, sekundäres oder tertiäres Amin, ggf. mit den vorgenannten N-Substituenten, bedeuten; mit Ether- oder Thioethergruppen substituiertes Aryl mit O-C₁- bis -C₁₂-Alkyl- oder O-Aryl- sowie mit S-C₁- bis -C₁₂-Alkyl- oder S-Arylresten; mit einer SO₂-Gruppe substituiertes Aryl, wobei als ein am Schwefel gebundener Rest eine Hydroxylgruppe, ein primäres, sekundäres, tertiäres Amin, vorzugsweise mit N-Substituenten wie vorhergehend beschrieben, eine Hydroxylgruppe mit einem C₁- bis C₁₂-Alkyl- oder Phenylrest, wobei ein derartiger Rest an N¹ oder N² oder an N¹ und N² oder zweimal an N² oder einmal an N¹ und zweimal an N² gebunden ist, eine OM-Gruppe, wobei M ein ein- oder zweiwertiges Metall aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder Eisen, Kobalt, Nickel, Zink oder Titan darstellt,

DE 196 50 563 A 1

ein O-C₁- bis -C₁₂-Alkylrest, ein O-Arylrest, eine Isocyanatgruppe oder ein 1,2,4-Triazolrest vorliegen kann; mit einem aliphatischen Heterocycloclus substituiertes Aryl; mit einem aromatischen Heterocycloclus substituiertes Aryl sowie mit einer Cyan- oder mit einer Isocyanatgruppe substituiertes Aryl. Die vorstehend aufgeführten Substituenten am aromatischen System können sowohl einzeln, als auch mehrfach in beliebiger Kombination vorliegen.

- 5 Als Heteroarylreste sind ganz allgemein geeignet C₃- bis C₂₀-Verbindungen, die vorzugsweise 1 bis 3 Stickstoffatome pro Ring enthalten, z. B. Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Chinoxaliny; alkylsubstituierte Heteroarylverbindungen, wie C₁- bis C₆-alkylsubstituierte Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Chinoxaliny, wobei die Alkylsubstituenten Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl und Cyclohexyl sein können und Mehrfachsubstitution nicht ausgeschlossen ist; mit aromatischen Resten versehenes Heteroaryl, wie Phenyltriazinyl; gemischt aromatisch-aliphatisch substituiertes Heteroaryl, wobei bevorzugt ein Phenylrest mit einer Methylgruppe in 2-, 3- oder 4-Position oder ein Phenylrest mit zwei Methylgruppen in 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5- oder 3,4-Position eingesetzt wird; mit stickstoffhaltigen Gruppen verschencs Heteroaryl; mit C(O)-R-Gruppen substituiertes Heteroaryl; mit Ether- oder Thioethersubstituenten versehenes Heteroaryl; mit einer SO₂-Gruppe substituiertes Heteroaryl; mit einem aliphatischen Heterocycloclus substituiertes Heteroaryl; mit einem aromatischen Heterocycloclus substituiertes Heteroaryl sowie mit einer Cyan- oder mit einer Isocyanatgruppe substituiertes Heteroaryl. Soweit die für den Heteroarylrest in Frage kommenden Substituentenklassen bereits als Arylsubstituenten beschrieben sind, können die dort aufgelisteten Substitutionsmöglichkeiten übernommen werden. Die vorstehend aufgeführten Substituenten am heteroaromatischen Ring können nicht nur einzeln, sondern ebensogut mehrfach und vor allem in beliebiger Kombination vorliegen.

Als aliphatische Sulfonsäuregruppen können über den Schwefel an den Rest Z gebundene Substituenten eingesetzt werden, wobei der aliphatische Rest bevorzugt verzweigtes oder geradkettiges C₁- bis C₂₀-Alkyl ist, bspw. Methyl.

20 Als aromatische Sulfonsäuregruppen kommen z. B. über den Schwefel an den Rest Z gebundene Substituenten in Betracht, wobei für den aromatischen Rest die oben für Aryl aufgeführten Substitutionsmöglichkeiten in Frage kommen.

Als Trialkylsilylrest ist z. B. die Trimethylsilylgruppe geeignet.

25 In der P(O)R₂- und P(S)R₂-Gruppe umfaßt R C₁- bis C₁₂-Alkyl, Aryl, O-C₁- bis -C₁₂-Alkyl, O-Aryl, S-C₁- bis -C₁₂-Alkyl und S-Aryl.

Als Aminreste sind geeignet mit C₁- bis C₁₂-Alkyl oder Phenyl substituierte sekundäre oder tertiäre Amine sowie Hydrazinderivate.

Soweit die unter Y genannten Substituentenklassen bereits vorhergehend beschrieben sind, gelten die dort aufgeführten Substitutionsmöglichkeiten gleichfalls für unter die Formel (II) fallende Iminophosphorane.

30 Als Amidderivate der Phosphorigsäure-, Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure werden vorzugsweise die jeweiligen Triamide (n = 3) – P(O)Z₃, P(S)Z₃ bzw. PZ₃ – eingesetzt, wobei die Z-Reste eines Triamids oder Diamids identisch oder verschieden sein können.

35 Die Amidderivate der Monoalkyl- und Monoarylphosphonsäure sowie der Monoalkyl- und Monoarylthiophosphonsäure (n = 2) umfassen Verbindungen der Formel R⁴P(O)Z₂ bzw. R⁴P(S)Z₂, wobei R⁴ C₁- bis C₁₂-Alkyl bzw. Aryl, mit Aryl wie vorhergehend beschrieben, ist und die Z-Reste eines Diamids identisch oder verschieden sein können.

40 Als gemischt substituierte Verbindungen Y sind z. B. substituierte aromatische Sulfonsäuren (H₂N-Ar-SO₂-NH₂), sulfonierte Heterocyclen, zwei- oder mehrkernige Heterocyclen mit Aminosubstitution im nicht heterocyclischen Ring geeignet.

In der allgemeinen Formel (II) kann Z, für n ≠ 1, identische oder verschiedene Substituenten bezeichnen.

45 Als Flamschutzmittel D sind außerdem von Carbonsäureamiden abgeleitete Iminophosphorane der allgemeinen Formel (III)



geeignet, wobei Z über den Iminostickstoff an die Carbonylgruppe gebunden ist und unter % die bereits vorhergehend beschriebenen Reste fallen und R⁵ mit Ausnahme des Wasserstoffs der Definition von Y entspricht. m kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 20 annehmen.

50 Als Flamschutzmittel D kommen bevorzugt Gemische, die im wesentlichen die beschriebenen Iminophosphorane und daneben an sich bekannte Flamschutz- oder Antitropfmittel enthalten, in Frage. Der Anteil an Iminophosphoraten, bezogen auf D), liegt dabei im allgemeinen im Bereich bis 70 Gew.-%, bevorzugt im Bereich bis 80 Gew.-% und insbesondere im Bereich bis 90 Gew.-%.

Unter bekannte Flamschutzmittel fallen zum Beispiel die in der Einleitung als Stand der Technik beschriebenen Systeme sowie Mischungen derselben, darüber hinaus auch die in der deutschen Patentanmeldung 196 32 675.3 offenbar ten Phosphorverbindungen. Des Weiteren kommen anorganische Flamschutzmittel auf der Basis von Hydroxiden oder Carbonaten, insbesondere des Magnesiums, anorganische und organische Borverbindungen, wie Borsäure, Natriumborat, Boroxid, Natriumtetraphenylborat und Tribenzylborat sowie stickstoffhaltige Flamschutzmittel, wie Melaminycyanurat und Ammoniumpolyphosphat sowie Melaminphosphat in Frage. Grundsätzlich sind die beschriebenen Iminophosphorane auch im Gemisch mit halogenhaltigen Flamschutz- oder Antitropfmitteln in den beschriebenen Kunststoffmassen einsetzbar. So kann z. B. Teflon, dessen Wirkung als Antitropfmittel u. a. aus der US-Patentschrift 4,107,232 bekannt ist, neben Iminophosphoraten verwendet werden.

60 Für die Herstellung von Iminophosphoraten kann auf eine Vielzahl etablierter Synthesemöglichkeiten zurückgegriffen werden. Neben der Staudinger-Methode – der Reaktion von Triphenylphosphin mit einem Azid (Y.G. Gololobov et al., Tetrahedron 1981, 37, S. 437) – werden Iminophosphorane ausgehend von Aminen (I.W. Rave et al., J. Org. Chem. 1966, 31, S. 2894), Amiden (unter Verwendung von Diethylazodicarboxylat zur Aktivierung und Kopplung mit Triphenylphosphin; s. S. Bitner, J. Org. Chem. 1985, 50 S. 1712) und Isoxazolen (z. B. bei T.L. Lemke et al., J. Heterocycl. Chem. 1983, 20, S. 899) synthetisiert. Für α-Aminoheteroaromataten ist die direkte Kopplung mit Triphenylphosphin

DE 196 50 563 A 1

möglich, wenn man zur Aktivierung beispielsweise Tetrachlormethan (J. Bödeker, P. Köckritz, J. prakt. Chem. 1978, 320, 1043–1046) oder Hexachlorethan (T. Okawa, S. Eguchi, Synlett 1994, 555–556) einsetzt.

Unter Verwendung von Phosphordihalogeniden, wie Triphenylphosphindibromid oder Triphenylphosphindichlorid, können, ggf. in Gegenwart von Hilfsbasen, ebenfalls Iminophosphorane hergestellt werden (vgl. Molina et al. Heterocycles 1994, 37, 997–1018). Die Synthese von Iminophosphoranen aus primären Aminen unter Verwendung von trisubstituiertem Phosphin sowie Chlor oder Brom ist in DE 16 70 296 beschrieben. Ein weiterer Zugang wurde von Katritzky et al. durch Basenbehandlung von 1-[α -(Phosphoranylidencamino)alkyl]benzotriazolinen geschaffen (J. Org. Chem. 1994, 59, S. 2740).

Iminophosphorane sind üblicherweise sehr reaktionsfreudig und reagieren deshalb mit den meisten Reaktionspartnern bereits unter sehr milden Bedingungen, was u. a. auch die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit erklärt. Die hier aufgeführten Iminophosphorane zeichnen sich demgegenüber, mit Ausnahme von Verbindungen der allgemeinen Formel (III), dadurch aus, daß sie weder gegen Feuchtigkeit oder wäßrige Medien noch gegen Hitze empfindlich sind. Vielmehr ist es möglich, die genannten Iminophosphorane unter relativ großer thermischer Belastung in die polymeren Formmassen einzuarbeiten.

Als Komponente E) können die erfundungsgemäßen Formmassen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, Zusatzstoffe enthalten.

Unter Zusatzstoffen werden erfundungsgemäß faser- oder teilchenförmige Füllstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren oder Antistatika verstanden. Die erfundungsgemäß in Betracht kommenden Zusatzstoffe sind vorzugsweise halogenfrei.

Die Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet, verstärkungsmittel hingegen in der Regel in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E.

Besonders bevorzugt als Komponente E) sind Kohlenstoff- oder Glasfasern.

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schicht, z. B. auf Epoxyharzbasis und einem Haftvermittler, auf Basis funktionalisierter Silane ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 μm . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, vorzugsweise von 3 bis 6 mm, eingesetzt werden.

Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl oder Wollastonit zugesetzt werden.

Außerdem seien Metallflocken, Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe (z. B. nickelbeschichtete Glasfasern) sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen genannt. Insbesondere kommen für Zweck Aluminiumflocken in Betracht; ferner Abmischen dieser Masse mit zusätzlichen Kohlenstofffasern, Leitfähigkeitssub oder nickelbeschichteten C-Fasern.

Die erfundungsgemäßen Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerate und Pfropfmischpolymerate auf Basis von ASA oder ABS oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Antioxidantien und insbesondere die Schmiermittel, die für die Weiterverarbeitung der Formmassen, z. B. bei der Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen erforderlich sind. Zu den bevorzugten Schmiermitteln zählen Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, hochmolekulare Mehrkomponentenster und Polycylylenwachse.

Als Pigmente können beispielsweise Ruße oder Titanoxid eingesetzt werden.

Bei Verwendung von TiO_2 liegt die mittlere Teilchengröße in der Regel im Bereich von etwa 50 bis 400 nm, insbesondere von etwa 150 bis 240 nm. Technische Verwendung finden Rutile und Anatase, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z. B. Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden, Oxiden des Zn oder Siloxanen, beschichtet sind.

Als Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Auflage 1980).

Als geeignet seien die Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die durch thermische Herstellung erhältlichen Thermaluße genannt.

Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 bis 0,1 μm und die Oberflächen im Bereich von etwa 10^2 bis $10^4 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von etwa 10^2 bis $10^3 \text{ ml}/100 \text{ g}$ (ASTM D 2414).

Die Herstellung der erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel für die Komponenten A bis D und die löslichen Zusätze der Gruppe E sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Toluol.

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der z. B. trockenen Komponenten A, B, C, D und gegebenenfalls E kann nach unterschiedlichsten Methoden erfolgen.

Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen der Komponenten A, B, C, D und gegebenenfalls E bei Temperaturen von 200 bis 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Die Komponente D kann auch z. B. als Pulver oder in Form einer wäßrigen Lösung direkt in die Schmelze der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls E eingebracht werden. Im Falle des Einbringens in Form einer wäßrigen Lösung wird das Wasser über eine Langgasungseinheit aus der Mischvorrichtung, bevorzugt einem Lixtruder, entfernt. Bevorzugt wird die Komponente D in die Schmelze der Komponente C eingebracht.

Als Mischaggregate für die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise auch Taumelmixer oder Rührwerksmischer zu nennen.

DE 196 50 563 A 1

Geeignete Aggregate für die Schmelzcompoundierung sind beispielsweise diskontinuierlich arbeitende, heizte Innenknete mit oder ohne Stempel, kontinuierlich arbeitende Innenknete, Schneckenknete mit axial oszillierenden Schnecken. Zweiwellenextruder sowie Mischwalzwerke mit beheizten Walzen.

Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweowellenextruder besonders geeignet.

5 Die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, also z. B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern. Sie können des weiteren zur Herstellung von Folien und Halbzug im Tiefzieh- und Blasverfahren verwendet werden.

10 Die erfundungsgemäßen Formmassen können im wesentlichen halogenfrei erhalten werden. Mit den erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen gelingt eine VO-Klassifizierung gemäß der Prüfung nach UL 94. Brennendes Abtropfen tritt nur noch sehr eingeschränkt oder überhaupt nicht mehr auf. Verlängerte Brandzeiten sind ebenfalls nicht zu beobachten. Darüber hinaus beeinträchtigt der Zusatz von Iminophosphoranen nicht die Wärmeformbeständigkeit der beschriebenen Formmassen. Diese sind somit thermoplastisch verarbeitbar und weisen gute mechanische Eigenschaften auf. Die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich zum Herstellen von Formkörpern, Folien oder Fasern.

Beispiele

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurden aus der integralen Massenverteilung bestimmt.

20 Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner bestimmten Größen haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-%

30 Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwerte M_w) wurden jeweils durch Gelpermationschromatographic gegen eine Polystyrol-Eichkurve bestimmt.

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

35

Komponente A1

Ein handelsübliches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1,3 ml/g, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Methylchlorid bei 23°C.

40

Komponente B1

Ein feinkörniges Ppropfpolymerisat, hergestellt aus

45 β_{11}) 16 g Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodecenyacrylat, die in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes einer $C_{12}-C_{18}$ -Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat, 0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyrophosphat unter Röhren auf 60°C erwärmt wurden. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g Butylacrylat und 1,6 g Tricyclodecenyacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde gerührt. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt und die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient $Q = 0,29$).
 β_{12}) 150 g des nach β_{11}) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75 : 25) und 60 g Wasser gemischt und unter Röhren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Ppropfpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des Ppropfpolymerisats B1 betrug 35%, die Teilchengröße 91 nm.

60

Komponente B2

Ein grobteiliges Ppropfpolymerisat, das folgendermaßen hergestellt wurde:

65 β_{21}) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach β_{11}) hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 g Butylacrylat und 1 g Tricyclodecenyacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes einer $C_{12}-C_{18}$ -Paraffinsulfonsäure in 25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel des Latex)

DE 196 50 563 A 1

wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,1$).

β_{22}) 150 g des nach β_{21}) hergestellten Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Röhren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Ppropfcpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Ppropfpolymerats B2 wurde zu 35% ermittelt; die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 510 nm.

5

10

Komponente C1

Ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25, hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation. Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug 157 000 g/mol.

15

Komponente D

Beispiel 1

Synthese von N- α -Pyridyl-iminotriphenylphosphoran

20

In einem 2 l-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropfrichter wurden 188,6 g (0,72 mol) Triphenylphosphin, 56,4 g (0,6 mol) 2-Aminopyridin, 600 ml Acetonitril und 180 ml Triethylamin vorgelegt. Die Mischung wurde unter Röhren auf 45°C Innentemperatur vorgewärmt, bevor mit dem Zutropfen von 92,4 g (0,6 mol) Tetrachlormethan begonnen wurde, wobei die Zugabegeschwindigkeit so geregelt wurde, daß die Temperatur nicht über 55°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch mindestens zwei Stunden nachgeführt. Das aus der erkalteten Reaktionsmischung ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit Acetonitril nachgewaschen. Der sich aus dem eingengten Filtrat ergebende Rückstand wurde in Isopropanol gelöst und das Produkt durch Zugabe von Wasser wieder ausgefällt.

25

Man erhielt insgesamt 167 g des gewünschten Produktes vom Schmelzpunkt 145–146°C. MS (C1): 355 ($M^+ + 1$).

30

Beispiel 2

Umsetzung von Triphenylphosphin mit 2,6-Diaminopyridin

35

Führt man die Reaktion wie in Beispiel 1 beschrieben durch, verwendet jedoch 32,7 g 2,6-Diaminopyridin an Stelle von 56,4 g 2-Aminopyridin, so erhält man 146 g des Bisiminophosphorans vom Schmelzpunkt 177–178°C.
MS (ESI): 630 ($M^+ + 1$);
 ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 6,0 ppm.

40

Beispiel 3

Umsetzung von Triphenylphosphin mit Acetoguanamin

45

a) Verfuhr man wie nach Beispiel 2, verwendete jedoch 37,5 g Acetoguanamin, so ergaben sich 162 g eines weißen Pulvers.

b) In einem 250 ml-Vierhalskolben, versehen mit Blattrührer, Rückflußkühler und Innentemperaturmessung wurden 126 g (0,053 mol) 14%ige Triphenylphosphindichloridlösung (in Chlorbenzol) und 3 g (0,024 mol) Acetoguanamin (2,4-Diamino-6-methyl-s-triazin) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 25 min unter Rückfluß gehalten, das beim Erkalten auf Raumtemperatur ausfallende Salz wurde abgesaugt, mit 15 ml Chlorbenzol und 50 ml Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das trockene Produkt wurde in einem 500 ml-Vierhalskolben, versehen mit Blattrührer, Rückflußkühler und Innentemperaturmessung, in 100 ml Isobutanol und 100 ml Wasser eingetragen. Zu der Suspension wurden 3,8 g einer 50%igen wäßrigen Natronlaugelösung (0,048 mol) gegeben. Das in der Isobutanolfaktion vorliegende Zielprodukt wurde durch Entfernen des Isobutanols mittels Wasserdampfdestillation gewonnen. Der ansallende Feststoff wurde abgesaugt, mit 50 ml Wasser nachgewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 13,4 g des gewünschten Produktes.

50

Schmelzpunkt 239 bis 243°C;

55

MS (FAB): 646 ($M^+ + 1$);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 173,8, 171,3, 133,4, 131,6, 130,0, 128,9, 128,2, 25,3 ppm;

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 17,5 ppm.

60

Beispiel 4 (Komponente D1)

Umsetzungsprodukt von Triphenylphosphin mit p-Toluolsulfonsäureamid

65

a) In einem 500 ml-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Tropfrichter und Rückflußkühler wurden 65,5 g (0,125) mol Triphenylphosphin, 42,8 g (0,25 mol) p-Toluolsulfonsäureamid und 250 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Unter Kühlung mit einem Trockencisbad auf -10°C wurde binnen 90 Minuten eine Lösung von

DE 196 50 563 A 1

43,4 g (0,25 mol) Azodicarbonsäurediethylester in 50 ml THF zugetropft. Nach einer Nachrührzeit von 1 h bei 0°C und weiteren 4 h bei 20°C wurde durch Absaugen und Einengen im Vakuum aufgearbeitet. Umkristallisation in Ethanol lieferte 81,1 g des farblosen Produktes.

- 5 b) In einem 2 l-Vierhalskolben, versehen mit Blattrührer, Rückflußkübler und Innenwärmestrommessung wurden 1164 g (0,49 mol) 14%ige Triphenylphosphindichloridlösung (in Chlorbenzol) und 82 g (0,48 mol) p-Toluolsulfonsäureamid vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 1 h auf Rückflußtemperatur (125 bis 130°C) aufgekocht und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 75°C wurden 500 ml Wasser zugesetzt. Einengen mittels Wasserdampfdestillation führte zum kristallinen Produkt, das nach Filtration, Waschen mit 2500 ml Wasser und Trocknen für 16 h im Vakuum bei 75°C in einer Menge von 205,8 g erhalten wurde. Zur Reinigung wurde der Rückstand bei 35°C mit 350 ml Ethanol ausgerührt, filtriert und portionsweise mit 200 ml Ethanol nachgewaschen. Man erhält 199,5 g eines kristallinen Produkts.
Schmelzpunkt 190 bis 191°C;
MS (EI): 430 (M^+);
13C-NMR (CDCl₃): 143,6 (s), 140,4 (s), 133,1 (d), 132,8 (d), 128,7 (s), 128,6 (d), 127,3 (s), 125,7 (d), 21,2 (q) ppm;
15 31P-NMR (CDCl₃): 14,8 ppm.

Beispiel 5

Herstellung von t-Butyl-iminophosphoran

- 20 a) Zu einer Lösung von Triphenylphosphindichlorid in Chlorbenzol gab man unter exothermer Reaktion eine Mischung von Triethylamin und t-Butylamin (insgesamt zwei Äquivalente an Base bezogen auf eingesetztes Triphenylphosphindichlorid). [Wahlweise können auch zwei Äquivalente an t-Butylamin eingesetzt werden]. Das salzartige Produkt fiel als in Chlorbenzol unlöslicher Rückstand an und wurde durch Filtration isoliert. Mit einer geeigneten starken Base ließ sich aus dem Rückstand das t-Butyl-iminophosphoran freisetzen.
25 b) In einem 2 l-Doppelmantelgefäß, versehen mit teflonummantelten Metallrührer, Rückflußkübler, Thermofühler zur Innenwärmestrommessung und Tropfrichter wurden 1118,4 g (0,47 mol) 14%ige Triphenylphosphindichloridlösung (in Chlorbenzol) vorgelegt. Hierzu gab man bei einer Innenwärmestromtemperatur von 2 bis 8°C innerhalb von 77 min eine Mischung aus 34,3 g (0,47 ml) t-Butylamin und 47,5 g (0,47 mol) Triethylamin. Es wurde für weitere 10 min nach Zulaufende unter Kühlung gerührt, anschließend wurde die Badtemperatur stufenweise auf 25°C angehoben und für 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das salzartige Produkt fiel als in Chlorbenzol unlöslicher Rückstand an und wurde durch Filtration isoliert und mit 200 ml Chlorbenzol sowie portionsweise mit insgesamt 1 l Petrolether nachgewaschen. 231 g (0,46 mol) des trockenen Produktes wurden in einem 2 l-Doppelmantelgefäß, versehen mit Glasrührer, Rückflußkübler, Thermofühler zur Innenwärmestrommessung sowie Tropfrichter in 1,1 l Methanol gelöst und innerhalb von 10 min mit 164 g (0,91 mol) einer 30%igen Natriummethylatlösung in Methanol versetzt. Nach 30 minütigem Rühren wurde die Lösung, gleichfalls unter Rütteln, in 5,5 l Wasser (10 l Becherglas) gegeben. Es wurde 10 min nachgerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 142,1 g eines farblosen Pulvers.
Schmelzpunkt 145 bis 147°C.

Beispiel 6

Synthese von N- α -Pyrazidyl-iminotriphenylphosphoran

- 45 In einem 250 ml-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenwärmestrommeter, Rückflußkübler und Tropfrichter wurden 33,1 g (0,126 mol) Triphenylphosphin, 10 g (0,105 mol) 2-Aminopyrazin, 100 ml Acetonitril und 30 ml Triethylamin vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rütteln auf 45°C Innenwärmestromtemperatur vorgewärmt. Sodann wurde mit dem Zugabe tropfen von 16,2 g (0,105 mol) Tetrachlormethan begonnen. Die Zugabegeschwindigkeit wurde so geregelt, daß die Temperatur nicht über 55°C anstieg. Nach beendetem Zugabe wurde noch mindestens zwei Stunden nachgerührt. Das aus der erkalteten Reaktionsmischung ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit Acetonitril nachgewaschen. Der sich aus dem eingeengten Filtrat ergebende Rückstand wird in Isopropanol gelöst und das Produkt durch Zugabe von Wasser wurde ausgefällt.
- 50 Man erhielt insgesamt 29,1 g des gewünschten Produktes vom Schmelzpunkt 176–177°C. MS (CI): 356 ($M^+ + 1$).

Beispiel 7

Synthese von N- α -Pyrimidyl-iminotriphenylphosphoran

- Verfuhr man wie nach Beispiel 1, verwendete jedoch 57,0 g (0,6 mol) 2-Aminopyrimidin an Stelle von 2-Aminopyridin, so erhielt man 175,7 g der Zielverbindung vom Schmelzpunkt 153–155°C.
60 MS (CI): 356 ($M^+ + 1$);
31P-NMR (CDCl₃): 15,7 ppm.

Beispiel 8

Umsetzung von Triphenylphosphin mit Benzoguanamin

- 65 Verfuhr man wie nach Beispiel 2, verwendete jedoch 56,1 g Benzoguanamin, so ergeben sich 150 g eines weißen Pul-

vers vom Schmelzpunkt 256–257°C.

MS (EI): 706 ($M^+ - 1$);

^{31}P -NMR (CDCl_3): 17.2 ppm.

Beispiel 9

5

Synthese von N-Cyano-iminotriphenylphosphoran

In einem 2 l-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 331 g (1,26 mol) Triphenylphosphin, 88,2 g (1,05 mol) Cyanguanidin [alternativ lässt sich auch Harnstoff einsetzen], 1 l Acetonitril und 300 ml Triethylamin vorgelegt. Die Mischung wurde unter Röhren auf 45°C Innentemperatur vorgewärmt, bevor mit dem Zutropfen von 102 g (1,05 mol) Tetrachlormethan begonnen wurde. Die Zugabegeschwindigkeit wurde so geregelt, daß die Temperatur nicht über 55°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch mindestens zwei Stunden nachgerührt. Das aus der erkalteten Reaktionsmischung ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit wenig Acetonitril nachgewaschen. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgerührt, anschließend abgesaugt und in Isopropanol in der Wärme gelöst. Das Produkt fiel bei Zugabe von Wasser wieder aus. Man erhielt 119 g des Produktes vom Schmelzpunkt 195–196°C.

10

MS (FAB): 303 ($M^+ + 1$);

^{13}C -NMR (CDCl_3): 133.4, 132.5, 132.4, 129.3, 129.1, 127.3, 126.2, 118.7 ppm.

20

^{31}P -NMR (CDCl_3): 25.1 ppm;

Analyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$:

ber.: C 75.49, H 5.00, N 9.27;

15

gef.: C 75.2, H 5.1, N 9.3.

Beispiel 10

25

Herstellung des Bis-iminophosphorans aus 1,8-Diaminomethan

Man verfuhr analog Beispiel 5 unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase. Der aus Chlorbenzol isolierte Rückstand wurde mit einer starken Base behandelt. Schmelzpunkt 200–205°C.

30

Komponente D2

35

Polytetrafluorethylen (Teflon-Dispersion 30N der Firma DuPont).

Komponente E1

40

Hochmolekularer Mehrkomponentenester auf Fettsäurebasis mit einer Viskosität von 110 bis 150 mPa · s bei 80°C (Loxiol® G 705 der Firma Henkel).

Herstellung der Formmassen

45

Die jeweiligen Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer) bei 250°C gemischt, als Strang ausgezogen, gekühlt und granuliert. Das getrocknete Granulat wurde bei 250°C zu Normkleinstäben, ISO-Prüfkörpern sowie Flachstäben für die UL-94-Prüfung verarbeitet.

Die Schädigungsarbeit "W" wurde nach DIN 53 443 bestimmt. Hierzu wurden Rundscheiben mit einer Geschwindigkeit von 4,6 m/s durchstoßen. Aus dem Kraft-Weg-Diagramm wurde die Schädigungsarbeit bestimmt. Angegeben ist der Mittelwert aus 5 Einzelmessungen.

50

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat B-Erwärmungstemperatur ermittelt. Die Vicat B-Erwärmungstemperatur wurde nach DIN 53 460, mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an Normkleinstäben ermittelt.

Die Einteilung in die entsprechenden Brandklassen erfolgte gemäß UL-94 nach folgenden Kriterien:

55

Brandklasse	Brennzeit [s]	Gesamtbrennzeit [s]	Brennendes Abtropfen
V-0	≤ 10	≤ 50	nein
V-1	≤ 30	≤ 250	nein
V-2	≤ 30	≤ 250	ja, mit Entzünden der Watte
V--	keine Zuordnung zu den obigen Klassen möglich		

60

65

Für die Einstufung eines flammgeschützten Thermoplasten in die Brandklasse VO haben im einzelnen die folgenden Kriterien erfüllt zu sein: Bei einem Satz von 5 Proben der Abmessungen 127 · 12,7 · 1,6 mm dürfen alle Proben nach

DE 196 50 563 A 1

zweimaliger Beftammung von 10 sec Dauer mit einer offenen Flamme (Höhe 19 mm) nicht länger als 10 sec nachbrennen. Die Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beftammungen von 5 Proben darf nicht größer als 50 sec sein. Es darf kein brennendes Abtropfen, vollständiges Abbrennen oder Nachglühen von länger als 30 sec erfolgen. Die Einstufung V1 erfordert, daß die Nachbrennzeiten nicht länger als 30 sec sind und daß die Summe der Nachbrennzeiten von 10 Beftammungen von 5 Proben nicht größer als 250 sec ist. Das Nachglühen darf nicht länger als 250 sec dauern. Die übrigen Kriterien sind identisch mit den oben erwähnten. Eine Einstufung in die Brandklasse V2 erfolgt dann, wenn es bei Erfüllung der übrigen Kriterien der V1-Einstufung zu brennendem Abtropfen kommt.

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

15	Formmasse Nr.	1
20	Komponente [Gew.-%]	
	A1	65,0
	B1	4,0
	B2	4,0
25	C1	14,2
	D1	12,0
	D2	0,5
30	E1	0,3
	Eigenschaften	
	W [Nm]	55
	Vicat [°C]	121
35	UL-94	V-O

Patentansprüche

- 40 1. Flammmwidrige thermoplastische Formmassen, enthaltend
A) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, Polyamids, Polyesters, Polyolefins oder Polymethacrylates oder eines Gemisches der vorgenannten thermoplastischen Polymerisate,
B) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines Pfpfropfpolymerisats, aufgebaut aus
b₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfpfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C und
b₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfpfropfaflage aus
b_{2,1}) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ



- 55 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und
 b₂₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,

60 C) 1 bis 97 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisates aus
 c₁) 50 bis 95 Gew.-% vinylaromatischer Monomerer der allgemeinen Formel Φ oder Methylmethacrylat oder deren Mischungen und
 c₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen,
 D) 1 bis 50 Gew.-% Flammschutzmittel, enthaltend Iminophosphorane, sowie
 E) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen.

65 2. Flammwidrige thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente Λ) in einer Menge von 3 bis 92,9 Gew.-%,

DE 196 50 563 A 1

Komponente B) in einer Menge von 2 bis 91,9 Gew.-%,
Komponente C) in einer Menge von 1 bis 90,9 Gew.-%,
Komponente D) in einer Menge von 4 bis 20 Gew.-% sowie
Komponente I;) in einer Menge von 0,1 bis 45 Gew.-%
enthalten.

3. Flammwidrige thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein oder mehrere Polycarbonate eingesetzt werden.

4. Flammwidrige thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Iminophosphorane gemäß D) Verbindungen der Formel X-Z (I) oder der Formel Y-(Z)_n (II) oder Verbindungen der Formel X-Z (I) und Y-(Z)_n (II) eingesetzt werden, worin

X Wasserstoff; ein geradkettiger oder verzweigter C₁- bis C₂₀-Alkylrest; Aryl, bevorzugt nicht substituierte oder aromatisch-aliphatisch substituierte C₆- bis C₂₀-Aryle; Heteroaryl; eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäuregruppe; eine Cyangruppe; Trialkylsilyl; eine P(OR)₂- oder P(SR)₂-Gruppe oder eine Amingruppe bedeutet, Y einen n-wertigen organischen Rest, der C₁- bis C₁₀₀-, bevorzugt C₂- bis C₂₀- geradkettige oder verzweigte Alkyleneinheiten, Dendrimere, aliphatische Carbocyclen, wobei die Ringe aus 3 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen, umfaßt, wobei die offenkettigen und cyclischen Alkyleneinheiten im Alkylteil einmal oder mehrfach, in beliebiger Kombination, mit Stickstoff-, C(O)-R-, Ether-, Thioether-, SO₂-Resten, aliphatischen, aromatischen Heterocyclen oder einer Cyan- oder Isocyanatgruppe substituiert sein können; Aryl; Heteroaryl, bevorzugt Heteroaromat mit 2,6-Disubstitution; eine aromatische Mono- oder Polysulfonsäuregruppe; Amidderivate der Phosphorig-, Phosphor- oder Thiophosphorsäure; Amidderivate der Monoalkyl- und Monoarylpophronsäure, der Monoalkyl- und Monoaryltiophosphonsäure sowie gemischt-substituierte Verbindungen darstellt;

Z einen Rest der Formel R¹R²R³=N- darstellt, wobei R¹, R² und R³, unabhängig voneinander, C₁- bis C₂₀-Alkyl; C₆- bis C₂₀-Aryl; alkylsubstituiertes Aryl oder Heteroaryl darstellt und

n ganze Zahlen im Bereich von 2 bis 1000, bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 bezeichnet.

5. Verwendung der flammwidrigen thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

6. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den flammwidrigen thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65